

устойчивые неорганические покрытия. Л., 1967. 3. Мазурин О.В. и др. Тепловое расширение стекла. Л., 1969. 4. Павлушкин Н.М., Эллерн Г.А. Исследование процессов кристаллизации цирконийсодержащих стекол. "Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы", 11, № 10, 1975, 1869—1973. 5. Бабосова А.К., Жунина Л.А., Скрипко Г.Г. Исследование влияния растворимости  $ZrO_2$  на свойства стекол системы  $MgO-CaO-SiO_2$ . — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, 42—48. 6. Сырицкая З.М., Кутукова Е.С. Некоторые свойства фосфатных стекол в системе  $Na_2O-B_2O_3-P_2O_5$ . — Стекло. Тр. Гис. М., 1968, 3, 34—38. 7. Хенней Н. Химия твердого тела. М., 1971. 8. Ивамура М., Кога Я. Некоторые свойства соединений двуокиси циркония и стекла, 1973, 81, № 935, 231—280. ВЦП, перевод Ц-27498. М., 1974. 9. Stanworth I.E. Physical properties of glass, Osford, 1950. 10. Förland T. Зависимость между структурой и свойствами стекла. Пер. ВИНТИ, № 40231/4, М., 1964.

УДК 666.01

Л.Н. Мартынова

### ВЛИЯНИЕ ОКСИ ВИСМУТА НА СВОЙСТВА СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $SiO_2-B_2O_3-ZnO-R_2O^*$

Проведенное ранее исследование стеклообразования и свойств стекол в системе  $SiO_2-B_2O_3-ZnO-R_2O$  показало возможность синтеза в ней легкоплавких термостойких стекол с температурой начала размягчения 425—460°C и коэффициентом теплового расширения (КТР)  $48-55 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>. При этом благоприятное влияние на снижение температуры начала размягчения стекол оказало введение в их состав 2,5 мол.% окиси меди и эквимолекулярная замена 3,75 мол.% окиси натрия окисью лития.

\* Работа проводилась под руководством докт.техн.наук, профессора Н.Н. Ермоленко.

Боросиликатные стекла имеют очень высокое электрическое сопротивление, что, по-видимому, обусловлено высокими изоляционными свойствами самого борного ангидрида и компактной упаковкой структурных элементов  $\text{BO}_3$  ( $\text{BO}_4$ ) в пространственной сетке[2]. Однако присутствие окиси натрия является нежелательным для стекол-герметиков, ибо щелочные стекла имеют низкие диэлектрические свойства и подвержены электролизу. Поэтому сведение к минимуму в них щелочной проводимости имеет важное значение при решении задачи стеклозащиты.

Подобрать окисел, заменяющий  $\text{Na}_2\text{O}$ , без ухудшения свойств стекла, весьма трудно. Основываясь на литературных данных[2], можно предположить, что таким компонентом может быть окись висмута.

В литературе встречаются результаты изучения систем с содержанием окиси висмута 20—57 мол.% [1,3]. Данные же по свойствам стекол, содержащих  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в небольших количествах, почти отсутствуют.

Нами была исследована возможность замены окиси натрия окисью висмута. Для этого в составе оптимального стекла №14 системы  $\text{SiO}_2$ -- $\text{B}_2\text{O}_3$ -- $\text{ZnO}$ -- $\text{R}_2\text{O}$  проводилась последовательная замена окиси натрия окисью висмута -- от 0 до 7,5 мол.% через 2,5%.

Стекла варились в корундизовых тиглях при температуре  $1200^\circ\text{C}$  и выдержке при этой температуре 0,5 ч. Среда варки -- окислительная. Стекла маловязкие, темно-зеленого цвета, хорошо проварились и осветлились. Это, очевидно, объясняется тем, что окись висмута имеет низкую температуру плавления ( $817^\circ\text{C}$ ), обладает прямым разжигающим действием и понижает поверхностное натяжение силикатных расплавов[4].

У синтезированных стекол изучались кристаллизационная способность, плотность, температура начала размягчения и КТР.

Кристаллизационная способность определялась методом градиентной кристаллизации в интервале  $680$ — $1000^\circ\text{C}$ . Оказалось, что в данном температурном интервале стекла не кристаллизуются. Замена  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  несколько снижает температуру нулевого мениска (от  $775^\circ\text{C}$  до  $750^\circ\text{C}$ ).

Результаты исследования приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, замена окиси натрия на окись висмута благоприятно сказывается на изучаемых свойствах стекол.

Так, плотность, по мере увеличения в стекле окиси висмута и уменьшения окиси натрия растёт и при полной замене щелочного окисла достигает своего максимального значения — 4,48 г/см<sup>3</sup>. Это можно объяснить природой самих окислов. Висмут  $\text{Bi}^{3+}$  имеет атомный вес (208,98) и парциальные значения плотности (6,2 г/см<sup>3</sup>), значительно большие, чем натрий (22, 98 и 3,1 г/см<sup>3</sup> соответственно).

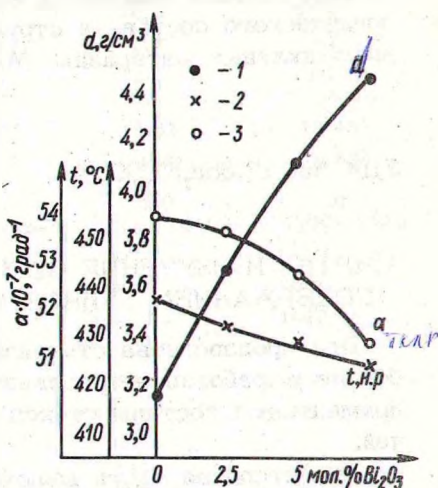


Рис. 1. Зависимость свойств стекол в системе  $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—ZnO—R}_2\text{O}$  от содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : 1 — плотность стекла; 2 — температура начала размягчения; 3 — коэффициент теплового расширения.

Коэффициент теплового расширения при введении  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  снижается с  $54,0 \cdot 10^{-7}$  до  $51,48 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>. Степень ковалентности, определяющая прочность структурной сетки стекла у  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , выше (33,3%), чем у  $\text{Na}_2\text{O}$  (15%). Поэтому, естественно, окись висмута понижает КТР, который является структурно-чувствительным свойством [5].

Температура начала размягчения уменьшается незначительно — с 438 до 425 °C, что почти соизмеримо с ошибкой опыта.

Вывод. Таким образом, замена окиси натрия окисью висмута возможна без ухудшения технологических свойств ( кристаллизационной способности, температуры начала размягчения ) стекол в системе  $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—ZnO—R}_2\text{O}$ . При этом окись висмута увеличивает плотность синтезированных стекол до 4,48 г/см<sup>3</sup> и снижает их КТР до  $51,48 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>.

#### Л и т е р а т у р а

1. Hirayama S., Subbarao E.C. Physics and Chemistry of Glasses, 1962, 3, 4, 111--115. 2. Пав-



- лушкин Н.И., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. М., 1970. 3. Levin E.M., Mc Daniel C. Journal of the American Ceramic Society Bulletin, 1961, 40, 4, 199.
4. Аппен А.А. Химия стекла. Л., 1974. 5. Ермоленко Н.Н. О зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, 3—9.

УДК 666.17.658,57.001,4

Н.А. Кашпар

### СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СТЕКОЛ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ГЛИНОЗЕМА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТАРЫ

Для производства стеклянной тары в зависимости от способов ее выработки и требований, предъявляемых к изделиям, применяются составы стекол с различным содержанием щелочей.

Значительная часть щелочей вводится в тарные стекла посредством сульфата натрия и щелочных горных пород (нефелина, трехита, пегматита и др.). Основное же количество их добавляется при помощи дефицитной и относительно дорогостоящей кальцинированной соды.

Однако экспериментально доказано, что в тарные стекла, особенно окрашенные, можно вводить значительно большее количество щелочей посредством горных пород. В связи с этим на кафедре технологии силикатов БТИ разработана серия составов стекол для бесцветной, полубелой и окрашенной тары [1—8]. Некоторые из них, и прежде всего окрашенные стекла, с большим экономическим эффектом внедрены в производство.

Применение горных пород лимитируется высоким содержанием в них окиси алюминия. Поэтому разработка составов окрашенных стекол для тары сводится к получению стекол с возможно высоким количеством  $Al_2O_3$ .

В БПИ разработано, внедрено в производство и успешно используется в течение нескольких лет стекло с 8,7% глинозема. В дальнейшем мы стремились к повышению содержания окиси алюминия до 10—11%. Однако следует учесть, что при высоких ее содержаниях стекла становятся "короткими", выработочные свой-